

Tatjana Haramina  
Sveučilište u Zagrebu,  
Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

# Određivanje debljine tankih polimernih filmova s pomoću rezonatora i FIB/SEM analizom

ISSN 0351-1871

UDK 678:534

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 7. 3. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 12. 2. 2009.

## Određivanje debljine tankih polimernih filmova s pomoću rezonatora i FIB/SEM analizom

### Sažetak

Tankim se filmovima smatraju oni filmovi čija se svojstva zbog reducirane debljine razlikuju od svojstava u bulk\* sustavima. Kod polimernih filmova jedan od uzroka različitih svojstava je preferirana orijentacija bočnih lanaca na sučeljima, što uzrokuje i razliku u slobodnom volumenu po presjeku. Rezultati analiza nužno se prikazuju u ovisnosti o debljini. Razlika u strukturi otežava određivanje debljine filma metodama uobičajenim za polimerne filmove kao što su elipsometrija, rendgenska difraktometrija, profilometrija i sl. U ovom radu debljina polimernog filma na podlozi od silicija određena je s pomoću rezonatora, a rezultati su uspoređeni sa slikama dobivenima s pomoću fokusirane ionske zrake i rasterskoga elektronskog mikroskopa FIB/SEM analizom (e. Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscopy). Obje metode pokazale su se neovisnima o strukturnim nehomogenostima.

### KLJUČNE RIJEČI:

debljina  
FIB/SEM  
rezonator  
tanki polimerni film

### KEY WORDS:

thickness  
FIB/SEM  
vibrating reed  
thin polymer films

## Thickness estimation of thin polymer films by means of the vibrating reed technique and FIB/SEM analysis

### Abstract

Films with properties that differ from those of bulk systems due to the reduction in thickness are considered thin. One of the reasons for different properties in the case of polymer films is the preferential orientation of side groups at interfaces. This leads to differences in the amount of free volume comparing to that of the bulk. Any analysis of such systems must be presented as a function of thick-

ness. The thickness estimation by common methods like ellipsometry, X-ray diffractometry, profilometry etc. might be affected by structural changes. Within this paper the film thicknesses retrieved by the vibrating reed technique are compared with those retrieved by FIB/SEM analyses. Both methods seem to be independent on the structural inhomogeneities.

## Uvod / Introduction

Primjena i analiza sustava vrlo malih dimenzija vođena je nanotehnologijom, kao i željom i potrebom znanstvenika da shvate fizikalna svojstva materijala u nanometarskom režimu. Istraživanja tankih polimernih filmova u posljednja dva desetljeća usmjerena su ponajprije na dobivanje informacija koje bi pomogle razjašnjenju fundamentalnih pitanja vezanih uz prijelaz polimera u staklasto stanje. Ako se kapljevina hladi ispod tališta i pri tome ne kristalizira, njezino vrijeme relaksacije znatno raste i u nekom trenutku ono postaje usporedivo s vremenskom skalom eksperimenta. Kapljevina tada postaje staklo.<sup>1</sup> U usporedbi s promjenom viskoznosti kapljvine (ili vremena relaksacije) pri zagrijavanju, tako veliku promjenu prilikom staklenog prijelaza ne treba očekivati. Sustav više neće biti u ravnoteži s obzirom na konfiguracijske stupnjeve slobode i struktura će se činiti zamrznutom na laboratorijskoj vremenskoj skali, a staklište će biti niže pri manjoj brzini hlađenja.

Smanjivanjem dimenzija povećava se udio slobodnog volumena, zbog velikog omjera površine naspram volumenu, te se time utječe na dinamiku molekula u blizini staklišta  $T_g$ , a samim time i na svojstva materijala. Zahvaljujući tom efektu moguće je naučiti više o dinamici u blizini staklišta. U slučaju kada se promatra ponašanje polimernog filma u ovisnosti o njegovim dimenzijama, postavlja se pitanje kada će se film moći smatrati dvodimenzionalnim. Različiti polimerni materijali imaju različite kritične dimenzije ispod kojih se svojstva mijenjaju. Iz tih se razloga istraživanja polimernih filmova nužno moraju prikazivati u ovisnosti o debljini filma. Sama priroda polimera kao meko kondenzirane materije i električnog izolatora neotpornog na povišene temperature otežava karakterizaciju polimernih filmova.

Tanki polimerni filmovi u pravilu se pripremaju od otopine rotirajućim prevlačenjem (e. *spin coating*). Zaostala naprezanja u filmu omogućuju da molekule pri starenju ili pri zagrijavanju na  $T > T_g$  zauzmu konformacije bliže svom ravnotežnom stanju, što uzrokuje otkvašivanje (e. *dewetting*).<sup>2,3</sup> Gustoća filmova na sučeljima i s podlogom i na slobodnoj površini razlikuje se od gustoće u *bulku* te je kod tankih polimernih filmova taj utjecaj znatan. Teorijska razmatranja<sup>4</sup>, kao i eksperimenti<sup>5</sup> na polistirenu (PS), pokazali su da fenilni prsteni na oba sučelja imaju tendenciju orijentiranja. Kut koji fenilni prsteni zatvaraju s normalom veći je na sučelju krutina/film. Predložen je pojednostavnjen model u kojem se tanki polimerni film sastoji od tri sloja: (i) onoga najveće gustoće/najmanjeg udjela slobodnog volumena na sučelju podloga/film nalik na čvrsto stanje, (ii) onoga gustoće jednake *bulku* i (iii)

\*e. *bulk* je uobičajen naziv za sustave ili dijelove sustava gdje nema utjecaja rubnih površina, ni u eksperimentu, ni u kontrolnim volumenima kod simulacija i sl.

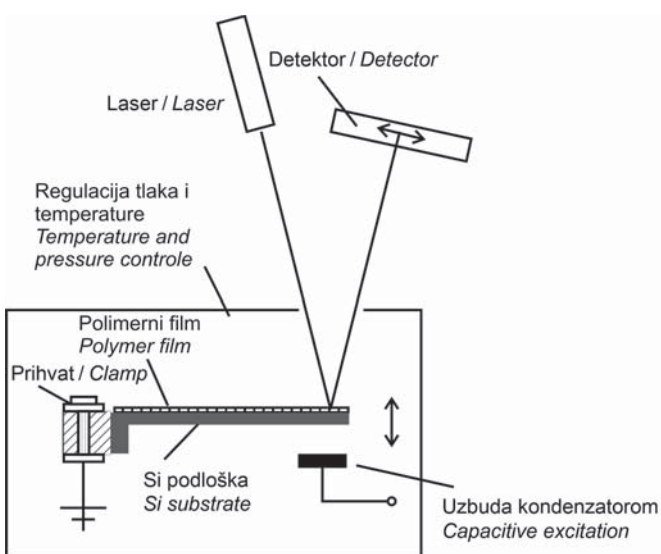
sloja nalik na kapljevino zbog velikog udjela slobodnog volumena na slobodnoj površini.<sup>6</sup> Richardson<sup>7</sup> je izmjerio smanjenje debljine filma pri držanju na  $T < T_g$  prema debljini filma pripremljenoga iz taljevine, najvjerojatnije zbog strukturnih relaksacija i isparavanja otapala. Taj je efekt, međutim, prilično mali za filmove debljine ispod 100 nm, kakvi su uglavnom istraživani u ovom radu.

Takve nehomogenosti gustoće filma po dubini mogu dovesti do problema tumačenja rezultata kod nekih metoda.

## Eksperiment / Experiment

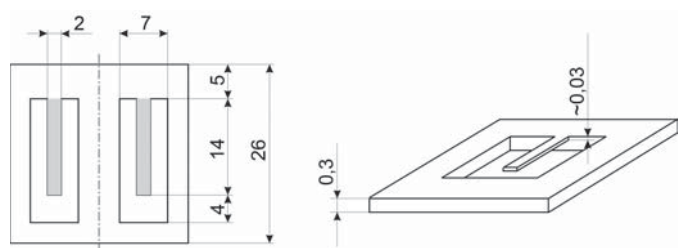
### Rezonator / Vibrating reed technique

Mjerenje debljine na osnovi pomaka u vlastitoj frekvenciji učinjeno je s pomoću rezonatora (e. *vibrating reed technique*). Osnova uređaja načinjena je u sklopu diplomskog rada Ole Hölcka te je uz manje preinake uređaj prilagođen mjerenjima na tankim polimernim filmovima. Slika 1 prikazuje pojednostavnjenu shemu uređaja. Uređaj je korišten i za mehaničku spektroskopiju polimernih filmova.<sup>6,8</sup> U ovom radu mjeri se razlika u vlastitoj frekvenciji između čiste podloge i kompozita film/podloga zbog povećanja mase. Mjerenja se provode u vakuumu i mraku, kako bi se izbjeglo eventualno vlaženje filma izazivajući povećanje mase te reakcija polimera sa svjetlom koje bi moglo utjecati na modul elastičnosti. Podloga – rezonator načinjena je od poliranoga silicijeva monokristala Si(100) slabo dopiranoga fosforom kako bi je se, s pomoću kondenzatora spojenog na izmjeničnu struju, moglo uzбудiti. Uzbuda prvog moda, običnog savijanja, postiže se smještanjem druge ploče kondenzatora na vrh podloge. Rezonator će početi vibrirati kada je frekvencija izmjenične struje u rezonanciji s podlogom. Laserska zraka pogađa vrh podloge te se od polirane Si površine reflektira na fotodiodu (e. *Position Sensitive Detector – PSD*), gdje se potom mjeri razlika u naponu između točke koju pogađa reflektirana zraka i dva kraja diode. Nakon uzbude isključuje se struja te se mjeri vlastita frekvencija. Skica podloge prikazana je na slici 2. Dio podloge koji oscilira pravokutnog je oblika i vrlo tanak kako bi se reducirala razlika u masi između podloge i filma. Za tanke filmove do 100  $\mu\text{m}$  debljina podloge je od 30 do 60  $\mu\text{m}$ , a za deblje filmove dovoljna je i debljina podloge od 100  $\mu\text{m}$ . Okvir je debljine 300  $\mu\text{m}$  i služi za zaštitu osjetljive podloge te za rukovanje podlogom. Podloge su izrađene mokrim nagrizanjem na Institutu za tehniku poluvodiča (nj. *Institut für Halbleitertechnik*) u Braunschweigu u Njemačkoj.<sup>6</sup>



SLIKA 1 - Pojednostavnjena shema uređaja za mjerenje vlastite frekvencije u ovisnosti o temperaturi

FIGURE 1 - Simplified scheme of the vibrating reed apparatus (VRA) for measuring eigenfrequency vs. temperature



SLIKA 2 - Skica podloge od Si(100) izrađene mokrim nagrizanjem u KOH. Sivo je obojen jezičac koji vibrira, na koji se nanosi polimerni film. Deset puta deblji okvir (bijele boje) štiti jezičac od loma pri rukovanju i omogućuje ugradnju u aparat. Dimenzije su izražene u milimetrima.

FIGURE 2 - A sketch of the Si(100) substrate made by wet etching in KOH. Grey-colored is the vibrating reed and white-colored is the ten times thicker frame, necessary for handling and building into the VRA. The dimensions are expressed in mm.

Filmovi su rotirajućim prevlačenjem (e. *spin coating*) otopine polimera u prikladnom otapalu nanoseni na podlogu. Različita se debljina postiže na dva načina, i to ili različito koncentriranim otopinama ili se može stavljati film preko filma. Analizom ovakvih slojevitih filmova elipsometrijom nije utvrđen nikakav utjecaj pripreme na ponašanje filmova.<sup>9,10</sup> Filmovi su držani u vakuumu u mraku na temperaturi malo iznad  $T_g$  bulka barem 4 sata, kako bi se relaksirala zaostala naprezanja zbog rotirajućeg prevlačenja i isparilo preostalo otapalo. Svaki eventualni daljnji gubitak mase zbog isparavanja otapala mogao bi se izmjeriti kao pomak u vlastitoj frekvenciji.

### FIB/SEM analiza / FIB/SEM analysis

Analiza poprečnih presjeka tankih filmova, pripremljenih od istih otopina u istom režimu kao i filmovi na rezonatoru, obavljena je s pomoću rasterskoga elektronskog mikroskopa, i to na FIB/SEM dvojnoj platformi tipa *Nova 600 NanoLab DualBeam* proizvedenoj u tvrtki *FEI*. Rezolucija uređaja je između 1,3 i 2,1 nm, a naponi ubrzanja za SEM analizu su 5 i 10 kV. Elektronska se zraka koristi za rastersko elektronsko skeniranje i fino prevlačenje filma platinom, a ionska zraka znatno veće energije nagrizava mikroskopski krater normalno na površinu, a koristi se i za grublje/brže prevlačenje filma platinom. Na pločice od 1  $\text{cm}^2$  izrezane iz monokristala Si(100) nanoseni su filmovi te su istodobno s filmovima na rezonatorima termički relaksirani. Površina filma dimenzija  $2 \times 1 \mu\text{m}^2$  prekrivna je slojem platine (Pt) najprije s pomoću niskoenergijske elektronske zrake kako se ne bi oštetio polimerni film, a zatim s pomoću ionske zrake kako bi se ubrzao proces. Taj sloj ima ulogu zaštititi osjetljiv polimerni film, ali i da se stvori sučelje film/krutina (ovdje PS/Pt) koje olakšava analizu. S pomoću galijeve ionske zrake nagrizava se vrlo jasan krater koji omogućuje analizu poprečnog presjeka. Zatim se provodi SEM analiza. Više o toj metodi u referencijama<sup>11,12</sup>. Za filmove deblje od 100 nm dovoljna je samo SEM platforma. Uzorci s debljim filmovima u tom se slučaju najprije prelome u tekućem dušiku kako se viskoelastični polimerni film ne bi razvukao, a zatim se napare zlatom. Analizirani su na rasterskom elektronskom mikroskopu *Philips SEM 515* s *LaB6* katodom i rezolucijom od 5 nm. Napon ubrzanja je 25 kV.

## Rezultati / Results

Ovisnost vlastite frekvencije  $f$  o debljini  $d$ , duljini  $l$ , modulu elastičnosti  $E$  i gustoći  $\rho$  za prvi mod slijedi iz teorije savijanja i vibracija (npr. Kinsler i Frey<sup>13</sup>) pa će za čistu podlogu izraz biti:

$$f_s = \frac{0.1615 d_s}{l^2} \sqrt{\frac{E_s}{\rho_s}} \quad (1)$$

a za kompozit podloga/film:

$$f_c \approx \frac{0.1615}{l^2} \sqrt{\frac{d_s^2 E_s}{12 \rho_s} \left( 1 + \frac{3 E_f d_f}{2 E_s d_s} \right) \left( 1 - \frac{\rho_f d_f}{2 \rho_s d_s} \right)} \quad (2)$$

gdje se indeks  $s$  odnosi na podlogu,  $f$  na film i  $c$  na kompozit. Razlika (2) i (1),  $\Delta f = f_c - f_s$ , daje izraz za izračunavanje debljine filma iz promjene vlastite frekvencije zbog povećanja mase:

$$\frac{\Delta f}{f_s} \approx \left( \frac{3E_f}{2E_s} - \frac{\rho_f}{2\rho_s} \right) \frac{d_f}{d_s} \quad (3)$$

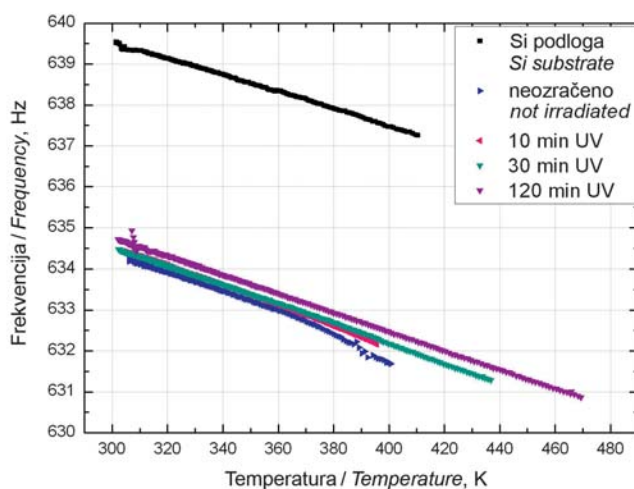
Utjecaj omjera  $E/E_s$  na rezultat relativno je malen, s obzirom na to da je modul elastičnosti  $S_i$  dva reda veličine veći od modula polimera, dok je gustoća istog reda veličine. Stoga bi za malo grublju procjenu dovoljan bio izraz  $\Delta f/f_s \approx -(\rho_f d_f)/(2\rho_s d_s)$ . Na primjeru fotoosjetljivog poli(vinil cinamata) (PVCN) učinjena je direktna usporedba debljine dobivene iz jednadžbe 3 i rasterskoga elektronskog skeniranja (slike 3a i 3b). Nakon što je izmjerena frekvencija, uzorak je slomljen u tekućem dušiku i pozlaćen, a potom je promatran pod rasterskim elektronskim mikroskopom. Iz jednadžbe 3 slijedi debljina 5,18 mm, dok je iz slike 3b vidljivo da je debljina 5,3 mm. Ta razlika od oko 2,2 % vjerojatno je posljedica stanjivanja filma na rubovima podloge primijećenoga pri analizi. Kod ovako debelih filmova mjerenje vlastite frekvencije daje još neke informacije. Fotoosjetljivi PVCN izložen je UV zračenju te je izmjerena promjena modula elastičnosti od oko 50 % kao posljedica umreživanja (slika 3a).<sup>8</sup> Porast modula elastičnosti odgovara očekivanju na osnovi literature.<sup>15</sup> Usto, ubrzana dinamika molekula pri prijelazu iz staklastoga u gumasto stanje makroskopski je mjerljiva kroz promjenu mehaničkih svojstava, što rezultira postupnim padom vlastite frekvencije. Na slici 3a vidljivo je da krivulja koja pripada neumreženom filmu prolazi infleksiju, dok je taj prijelaz sve manje izražen s porastom stupnja umreženosti zbog ograničenog kretanja molekula.

Analiza tankih filmova s pomoću rezonatora daje manje informacija. Kao što je spomenuto u uvodu, tanki polimerni filmovi nemaju ujednačenu gustoću po presjeku, k tomu ona se povećava

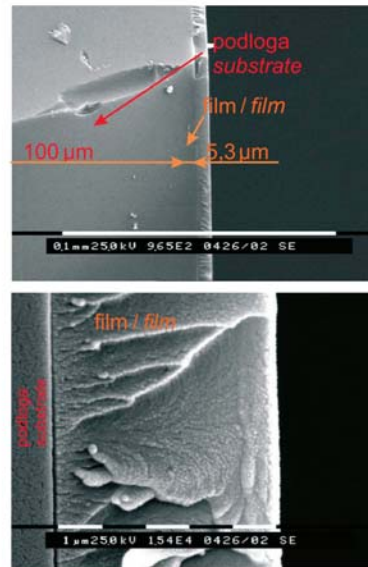
s vremenom relaksiranja. Frekvencija istog filma izmjerena je tri puta na temperaturnom intervalu od sobne temperature do  $T > T_g$  s prirastom 0,2 K/min. S obzirom na to da nije izmjeren gubitak mase isparavanjem otapala, pretpostavka je da je prosječna gustoća filma približno jednaka gustoći *bulka*. Pad u vlastitoj frekvenciji s porastom temperature posljedica je promjene modula elastičnosti obaju materijala s temperaturom, a razlika u frekvenciji podloge i kompozita  $\Delta f$  ostaje približno konstantna jer kod tako tankih polimernih filmova samo iz promjene frekvencije s pomoću ovog uređaja nije mjerljiv prijelaz u staklasto stanje (uređaj omogućuje i mjerenje mehaničkog prigušivanja, gdje je prijelaz mjerljiv)<sup>6</sup>.

Debljina podloge izračunata je iz jednadžbe (1). Za film na slici 4, na sobnoj temperaturi, uz  $f_s = 199,6$  Hz,  $l = 14$  mm,  $E_s = 163$  GPa i  $\rho_s = 2,33$  g/cm<sup>3</sup> debljina podloge  $d_s$  iznosi 28 mm. Iz jednadžbe (3), uz  $\Delta f = -0,13$  Hz i  $E_f = 3$  GPa i  $\rho_f = 1,07$  g/cm<sup>3</sup>, slijedi debljina filma  $d_f = 90$  nm. Manje razlike u veličini modula elastičnosti, kao posljedica promjene u strukturi, ne bi znatno utjecale na rezultat, u čemu je i prednost ove metode.

Debljina filmova dobivena FIB/SEM analizom približno je jednaka debljini na osnovi jednadžbe 3. Ovdje treba naglasiti da, za razliku od PVCN filma (slika 3), zbog skupe izrade tankih podloga nije načinjena direktna usporedba, već su filmovi pripremljeni od iste otopine u istom režimu. Razlike u rezultatima posljedica su različite geometrije podloga (rezonator 14 x 2 mm, FIB/SEM podloga 10 x 10 mm). Film na slici 5 prikazuje tanki film od 53,5 nm. Nejasan kontrast između slojeva posljedica je rezolucije uređaja od oko  $\pm 2$  nm. Usporedba rezultata dobivenih ovim dvjema metodama prikazana je na slici 6. Posljednja točka u prikazanom dijagramu nije od PS filma, već od PVCN filma (slike 3a i 3b). Numerički podaci prikazani su u tablici 1.



a)

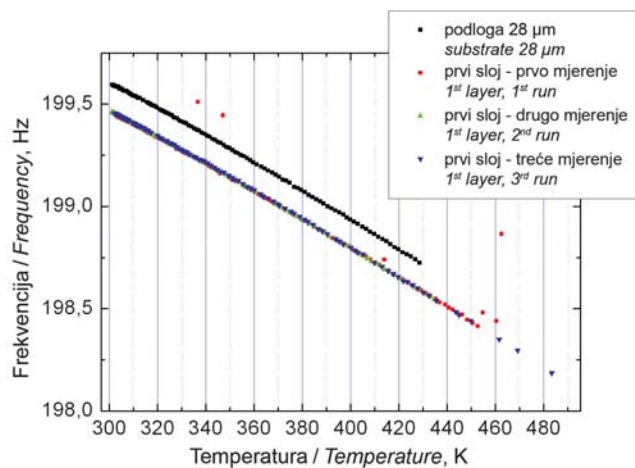


b)

SLIKA 3 - (a) - vlastita frekvencija filma od PVCN-a u ovisnosti o temperaturi. Iz jednadžbe 3 slijedi debljina od 5,18 mm. Najnižu vlastitu frekvenciju ima neumreženi film. S porastom stupnja umreženosti raste i modul elastičnosti, pa i vlastita frekvencija (jednadžba 2). Snižavanje modula elastičnosti pri prijelazu u gumasto stanje rezultira infleksijom. Kod umreženog filma ovaj prijelaz nije izražen.<sup>8</sup> Staklište se definira ili kao početak udaljavanja od pravca ili kao točka infleksije. (b) - rezonator s PVCN filmom slomljen je u tekućem dušiku i naparen zlatom. Pod rasterskim elektronskim mikroskopom (SEM) njegova je debljina 5,3 mm.

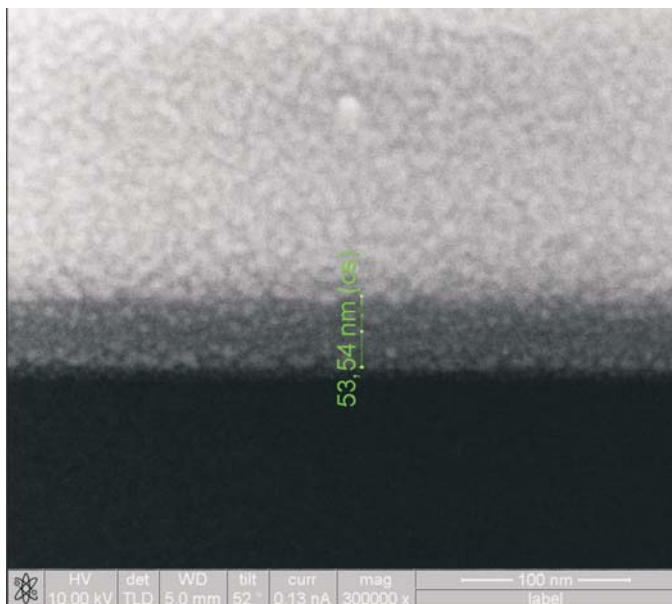
FIGURE 3 - (a) - the eigenfrequency of a PVCN film vs. temperature. The thickness calculated from the Eq. 3 is 5.18 mm. The lowest eigenfrequency is that of the film before x-linking. The higher the x-linking degree, the higher will be the elastic modulus, hence the eigenfrequency, too (Eq. 2). Before x-linking the glass transition can be seen as an inflection in the frequency curve. The glass transition temperature may be defined either as the inflection point or as the onset of the deviation from the straight curve. (b) - the SEM scan of the vibrating reed with the PVCN film on it. The sample was broken in liquid nitrogen and sputtered with gold. The film thickness is 5.3 mm.





SLIKA 4 - Razlika vlastitih frekvencija podloge i kompozita podloga/film iznosi  $\Delta f = -0,13$  Hz

FIGURE 4 - The difference between frequencies of the substrate and of the composite film/substrate is  $\Delta f = -0.13$  Hz

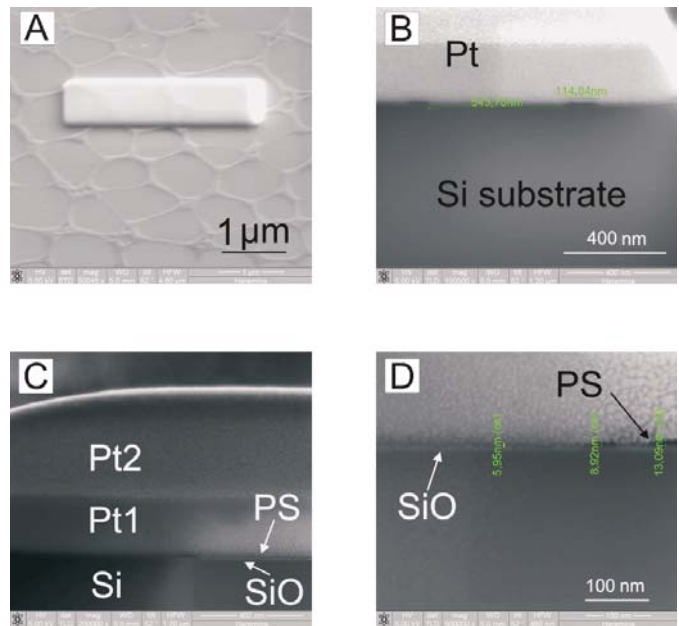


SLIKA 5 - PS film između Si podloge i sloja Pt. Rezolucija slike do  $\pm 2$  nm daje nejasan kontrast na sučeljima. (Izmjera na dvije decimale je standardna za ovaj FIB/SEM uređaj premda, posebno kod ovako nejasnih kontrasta, to nema smisla, već samo cjelobrojne izmjere.) Napon ubrzanja je 10 kV.

FIGURE 5 - PS film between a Si substrate and a Pt layer. The resolution up to  $\pm 2$  nm gives an unclear contrast at the both interfaces. (The standard set-up for the FIB/SEM dual system expresses dimensions with two decimal places. Due to the much less sensitive resolution this should be neglected and the integer should be taken as the measure.) The acceleration voltage is 10 kV

Tanki polimerni filmovi imaju tendenciju otkvašivanja<sup>2,3</sup>. Budući da posljedica tog procesa nije gubitak mase ili znatna promjena modula elastičnosti (manja promjena modula vjerojatna je zbog promjene debljine po površini, kao i slobodne površine zbog neravnina), s pomoć samog rezonatora nemoguće je dobiti bilo kakvu informaciju o promjeni u filmu. Tu FIB/SEM metoda ima veliku prednost jer daje informaciju jesu li zaostala naprezanja u filmu uzrokovala otkvašivanje.

Na slici 7 prikazana je FIB/SEM analiza u fazama. Debljina filma izračunata iz vlastite frekvencije iznosi 7,5 nm. Površina podloge nije jednoliko otkvašena kao u filmu na slici 5. Sharp<sup>14</sup> je izmjerio da je sloj nalik na kapljevinu na slobodnoj površini  $5 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ . Ako



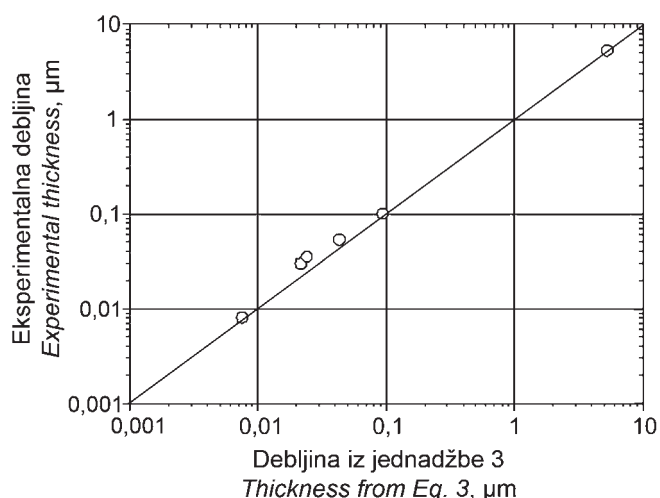
SLIKA 6 - Usporedba rezultata dobivenih FIB/SEM analizom s rezultatima dobivenima iz jednadžbe 3. Posljednja točka 5,18 mm dobivena je analizom na SEM platformi iz slika 3a i 3b (direktna usporedba na istom uzorku).

FIGURE 6 - Comparison between the FIB/SEM results with those retrieved from Eq. 3. The film of thickness  $5.18 \mu\text{m}$  is retrieved from Figs. 3a and 3b as a result of simple SEM analysis (direct comparison on the same sample).

je sloj filma manjega slobodnog volumena na sučelju film/podloga usporedive debljine, film od 7,5 nm sastoji se samo od ta dva sloja. Iz slike 7 vidljivo je da je prosječna debljina filma dobivena FIB/SEM analizom približno jednaka debljini dobivenoj s pomoću rezonatora, što dovodi do zaključka da je i prosječna gustoća ovog filma približno jednaka gustoći u *bulku* usprkos preferiranoj orijentaciji fenilnih prstena. Međutim, ne donosi informaciju o gustoći po slojevima. Film promatran rasterskim elektronskim mikroskopom uopće nema slobodnu površinu pa nema sloj nalik na kapljevinu koji bi eventualno bio u kontrastu sa slojem uz krutinu.

## Zaključak / Conclusion

Polimerni filmovi analizirani su s pomoću rezonatora i FIB/SEM dvojne platforme. Obje su metode vrlo točne u određivanju debljine filmova. Uređaj za prvu metodu moguće je napraviti u laboratoriju, međutim izrada osjetljivih podloga je skupa i komplicirana. Debljine dobivene s pomoću rezonatora su vrlo precizne i u slučaju tankih (do 100 nm) filmova od polistirena nisu osjetljive na eventualne razlike u gustoći po presjeku. Za filmove debljine veće od nekoliko stotina nanometara, uz debljinu filma može se odrediti i temperaturno područje prijelaza iz staklastoga u gumasto stanje, kao i promjene u modulu elastičnosti ovisno o stupnju umreženosti polimera. Iz vlastite frekvencije ne može se zaključiti jesu li zaostala naprezanja u materijalu uzrokovala otkvašivanje. Uz mjerenje debljine, FIB/SEM uređaj omogućuje i analizu površinske hrapavosti, što zbog ograničenog trajanja projekta nije temeljito učinjeno. Metoda je vrlo precizna, priprema filmova za analizu je jednostavna, međutim sam uređaj je vrlo skup i prikladan uglavnom za znanstvena istraživanja. Filmom od 7,5 nm dosegnuta je granica obiju metoda. Za razliku od najčešće primjenjivanih metoda, elipsometrije i rendgenske difraktometrije, različita gustoća filma po presjeku ne utječe na rezultat u oba slučaja: (i) frekvencija rezonatora osjetljiva je na promjenu mase, a prosječna gustoća tankoga polistirenskog filma jednaka je onoj u *bulku*, (ii) pri SEM analizi nema slobodne površine, a sučelje sloja veće gustoće s *bulk*om ne daje kontrast.



SLIKA 7 - Pripremanje uzorka za FIB/SEM analizu. Rezultat dobiven iz jednadžbe 3 je 7,5 nm. (A) Pt na filmu od PS-a, zbog zaštite površine filma i stvaranja drugog sučelja s krutinom. (B) Krater napravljen s pomoću FIB-a omogućuje analizu poprečnog presjeka. (C) Slojevita struktura: na siliciju je prirodni oksid, SiO<sub>2</sub>, Pt1 je finiji sloj platine dobiven s pomoću elektronske zrake, a Pt2 s pomoću ionske. (D) Film debljine manje od 10 nm na granici je razlučivosti. Površina tankog filma nije jednolika, kao posljedica otkvašivanja. Širine granica između dolova uglavnom su između 50 i 150 nm, dok je promjer dolova reda veličine 1 mm. Premda je na ovoj slici postignut znatno bolji kontrast nego na slici 5, ni ovdje izmjere na dvije decimale nemaju smisla s obzirom na rezoluciju od 2 nm. Najbolja rezolucija postignuta je uz napon ubrzanja od 5 kV.

FIGURE 7 - Sample preparation for the FIB/SEM analysis. The film thickness retrieved from Eq. 3 is 7.5 nm. (A) Pt deposited on the PS layer in order to protect the surface and create the second interface with a solid. (B) A crater milled by FIB allows the analysis of the cross section. (C) The layered structure: natural SiO<sub>2</sub> layer on the Si substrate, Pt1 is the fine platinum layer deposited by the electron beam and Pt2 was deposited by the ion beam. (D) The film of the thickness lower than 10 nm reaches the limits of the resolution limits. The surface is dewetted and the width of the boundaries between valleys is between 50 and 150 nm, whereas the valleys diameter is of the order of magnitude 1 mm. Although the contrast achieved in this analysis is much better than that in Fig. 5, the resolution of the FIB/SEM is up to 2 nm and the dimensions expressed in two decimal places are only the consequence of the SW setup. The best resolution is achieved with the acceleration voltage of 5 kV.

## Zahvala / Acknowledgement

Rad je proizašao iz istraživanja pod nazivom Mehanička spektroskopija polimernih filmova reduciranih dimenzija i rastućeg stupnja umreženosti (nj. Mechanische Spektroskopie an Polymeren mit reduzierten Dimensionen und zunehmendem Vernetzungsgrad) uz financijsku potporu Njemačke zaklade za istraživanje (nj. Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG).

## LITERATURA / LITERATURE

1. Jones, R. A. L.: *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, 2003.
2. Reiter, G. et al.: *Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting*, *Nature Materials*, (2005)4, 754
3. Damman P. et al.: *Relaxation of Residual Stress and Reentanglement of Polymers in Spin-Coated Films*, *Physical Review Letters*, (2007)99, 036101
4. Mason, D. R., Sutton A.P.: *Computational steering in Monte Carlo simulations of thin film polystyrene* *Philosophical transactions - Royal Society A* (2005)363, 1961-1974
5. Gautam K.S. et al.: *Molecular Structure of Polystyrene at Air/Polymer and Solid/Polymer Interfaces*, *Phys. Rev. Lett.*, 85(2000), 3854-3857
6. Haramina T. et al.: *Mechanical spectroscopy of thin polystyrene films*, *Polymer*, 49(2008), 2115-2118
7. Richardson, H. et al.: *Thickness dependence of structural relaxation in spin-cast, glassy polymer thin films*, *Physical Review E*, 70(2004), 051805
8. Haramina T., Kirchheim R.: *Mechanical Spectroscopy of PVCN with Increasing Cross-Linking Degree*, *Macromolecules*, 40(2007), 4211-4216
9. Fakhraei Z., Sharp J. S., Forrest J. A.: *Effect of Sample Preparation on the Glass-Transition of Thin Polystyrene Films*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, (2004)42, 4503
10. Forrest J. A., Sharp J. S.: *Free Surfaces Cause Reductions in the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films*, *Physical Review Letters* 91(2003), 235701
11. Orloff, J., Utlaut, M., Swanson, L. (Eds): *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications; The Physics of Liquid Metal Ion Sources and Ion Optics and Their Application to Focused Ion Beam Tech*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2005.
12. Giannuzzi, L. A., Stevie, F. A. (Eds): *Introduction to Focused Ion Beams, Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005.
13. Kinsler, L. E., Frey, A. R.: *Fundamentals of Acoustics*, 2nd ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, London, 1962.
14. Sharp, J. S., Teichroeb, J. H., Forrest, J. A.: *The properties of free polymer surfaces and their influence on the glass transition temperature of thin polystyrene films*, *The European physical journal E*, 15(2004), 473
15. Van Krevelen, D.: *Properties of Polymers*, 3rd ed. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1990.

## DOPISIVANJE / CONTACT

Dr. sc. Tatjana Haramina  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet strojarstva i brodogradnje  
Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb  
Tel. / Phone: +385-1-61-68-249  
Faks / Fax: +385-1-61-57-128  
E-adresa / E-mail: tharamina@fsb.hr